

DERWENT-ACC-NO: 1968-10922Q

DERWENT-WEEK: 196800

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Phenol glycol ethers from phenols and oxiranes

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI PETROLEUM CHEM IND CO LTD[MITC]

PRIORITY-DATA: 1966JP-0051870 (August 9, 1966)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 68018371 B		N/A
000 N/A		

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 68018371B

BASIC-ABSTRACT:

The etherification reaction between a phenol and an alkylene oxide is conducted, in the presence or absence of a catalyst, in a nitrile solvent

having up to 7 carbon atoms.

The product is useful as a raw material for plastics, and as an intermediate in org. synthesis.

The phenol reactant may be phenol, polyphenol, naphthol, cresol, nitrophenol, pentachlorophenol, dihydroxydiphenyl, 2,2-di-(p-hydroxyphenyl)-propane, dihydroxynaphthalene or dihydroxy-anthracene. The alkylene oxide may be the oxide of ethylene, propylene, butylene or styrene. The solvent may be acetonitrile, propionitrile, butyronitrile or benzonitrile.

TITLE-TERMS: PHENOL GLYCOL

DERWENT-CLASS: A00

CPI-CODES: A01-E13; A01-E14;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Multipunch Codes: 01- 169 175 225 240 343 360

16 C 412 (16 C 42)  
(16 D 21)  
(16 D 414)  
(16 C 423.1)  
(16 C 422)

特許公報

特許庁

特許出願公告  
昭 43-18371  
公告 昭 43. 8. 5  
(全3頁)

フェノールグリコールエーテルの製造方法

特願 昭 41-51870  
出願日 昭 41. 8. 9  
発明者 藤田泰宏  
大竹市新町2の12の4  
出願人 三井石油化学工業株式会社  
東京都千代田区有楽町1の12の  
1  
代表者 岩永巖

発明の詳細な説明

本発明はフェノールとアルキレンオキシドからフェノールグリコールエーテルを製造する方法、さらに詳しく言えばフェノールの水酸基1個に対して1個のアルキレンオキシドが付加したフェノールモノグリコールエーテルの製造に関する。

フェノールグリコールエーテルは繊維またはプラスチックなどのポリマー原料として、また種々の有機合成化学工業における中間体として極めて有用な物質である。

従来までフェノールグリコールエーテルの製造法として無水あるいは水性媒体中でアルカリ性触媒存在下フェノールとアルキレンオキシドを反応させる方法が知られているが、この生成物である。フェノールグリコールエーテルはフェノールの水酸基1個に対してアルキレンオキシドが1個以上付加したフェノールボリグリコールエーテルで、水酸基1個に対して1個のアルキレンオキシドが付加したフェノールモノグリコールエーテルを高純度で、しかも收率よく製造することは困難である。またフェノールモノグリコールエーテルの製造法としてフェノールとエチレンオキシドの等モル量を封管中で10時間以上150℃で反応させて相当するフェノールモノグリコールエーテルにする方法およびクレゾールをエチレンオキシドとナトリウムエチラートの存在下でアルコール溶媒中で反応させる方法が公知であるが、前者は無触媒であるために反応速度が遅く、しかもかなりのフェノールボリグリコールエーテルが副生する。後者は溶媒であるアルコールとエチレンオキシドが反応することが認められ、いずれも工業的に收

率よく所望のフェノールグリコールエーテルを製造することは難しい。さらにフェノールモノグリコールエーテルの工業的製造法として、最近水相中で少量の水溶性中性アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩の存在で20~130℃の温度および0~10気圧下で攪拌しながらフェノールとアルキレンオキシドを反応させる方法が提出された(特公昭39-30272)。しかし、この特公昭39-30272の方法はアルキレンオキシドと水とが反応してアルキレンオキシドが浪費されること、および生成するエーテルが液体である場合は水相と油相に分離し、油相中で反応が進行するためにフェノールボリグリコールエーテルの生成が増加するなどの問題がある。

本発明者はこれらの問題を解決し、純度の高いフェノールグリコールエーテルを高収率で工業的に製造する方法について銳意研究した結果、本発明の方法に到達したものである。すなわちフェノールの水酸基1個に対して1個のアルキレンオキシドを付加させることからなるフェノールとアルキレンオキシドとの反応によるフェノールグリコールエーテルの製造において、該反応を分子中に炭素数7以下を有するニトリル溶媒中で、触媒の存在下あるいは存在なしに行なうことを特徴とするフェノールグリコールエーテルの製造方法である。

本発明の方法の特色および利点はニトリルを溶媒に使用することによって従来法に比べて(a)反応速度が大になる。(b)副反応が少くなる。(c)高純度品が得られる。(d)收率が向上するなどである。

この目的に使用されるニトリルはアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ベンゼニトリルなどの分子中に炭素数7以下を持つ常温で液体のニトリルである。また本発明の方法において用いられる溶媒はニトリル単独が工業的に好ましいが、ケトン、エーテル、炭化水素、ハログン化炭化水素などのニトリルと相溶性の一般の中性溶媒も前記ニトリルと混合して用いることもできる。用いられる溶媒ニトリルの量は原料フェノールに対して1~20倍量、好ましくは2~10倍量で充分である。

本発明に用いられるフェノールは单核および多核の1価および多核フェノール類で、たとえばフェノール、ポリフェノール、ナフトールおよびそ

の核置換誘導体であるクレゾール、ニトロフェノール、ペンタクロルフェノールなど、またジヒドロキシジフェニル、2,2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシアントラセンおよびその核置換誘導体が挙げられる。

アルキレンオキシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドおよびステレンオキシドが用いられアルキレンオキシドの使用量は原料フェノールに対して理論量の80~120モル%が適当で、反応溶媒に溶解させて使用されるかあるいは加圧、冷却などの手段で液状にして用いてもよく、場合によつてはガス状で反応系に供給することもできる。

本発明の方法におけるニトリル溶媒は触媒作用も有し、触媒が存在していなくてもフェノールグリコールエーテルを生成するという利点をも有している。しかし使用するニトリルの量はあくまで溶媒量存在することが必要であり、反応に際して他の溶媒を使用し、ニトリルを極小量添加してもニトリルは触媒作用をほとんど示さない。

以上に述べたように本発明の方法において触媒は必ずしも必要ではないが、その存在は好ましい結果を与える。用いられる触媒は3級アミン、3級ホスフィン、3級アルシン、3級ステイビン類で、たとえばトリエチルアミン、トリブロビルアミン、ビリジン、ジメチルアニリン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルアルシン、トリフェニルステイビンなどが挙げられる。本発明に用いられる好ましい触媒量は原料フェノールに対して最大量10重量%までであり、これ以上の量を使用する時は副反応が生じ所望生成物の収率が低下する。

本発明における温度条件は80~200℃、好ましくは100~180℃で0.5~5時間反応させるのがよい。反応混合物の沸点以上の温度で反応させる場合は反応系を液相に保つために窒素あるいはその他の不活性ガスで加圧する。

反応生成物の後処理は、生成するエーテルが液体の場合は蒸留によって分離することができ、生成するエーテルは固体であるが溶媒に溶解している場合は溶媒を追出すことによつて分離し得、また生成するエーテルが固体として晶出する時は遠心分離、重力濾過、吸引濾過、加圧濾過あるいは傾鴻などの公知の方法で分離することができる。

次に実施例を示し、本発明の方法を具体的に説明する。

### 実施例 1

フェノール50部(以下部とあるのは、すべて重量部を表わす)、アセトニトリル150部からなる冷却した溶液および液状エチレンオキシド25.7部をあらかじめ冷却しておいた攪拌機付のステンレス製オートクレーブに装入し、オートクレーブ中の空気を窒素で置換、さらに窒素で40kg/cm<sup>2</sup>-gに加圧する。攪拌しながら反応混合物を170℃で2.5時間反応させる。反応後オートクレーブを室温まで放冷して反応生成混合物を取り出し、アセトニトリルを蒸留によつて追出した後、水酸化ナトリウム水溶液で水洗し、油層部を硫酸ナトリウムで脱水してから減圧精留してフェノール(100℃/40mmHg)41gおよびフェノールグリコールエーテル(134℃/15mmHg)64.8gを得た。 $n_D^{24} = 1.535$ (文献値1.534)でフェノールの変化率は91.8%、フェノールグリコールエーテルの収率は88.3%であつた。

### 比較例

実施例1においてアセトニトリルの代りにベンゼン、クロロホルム、ジオキサン、およびメチルエチルケトンを用いて実施例1に記載したと同様な操作を行つて表1の結果を得た。

表 1

溶 媒	フェノールの変化率(%)	フェノールグリコールエーテル収率(%)
ベンゼン	9.9	0.2
クロロホルム	15.1	1.2
ジオキサン	15.6	0.5
メチルエチルケトン	15.0	0.7

### 実施例 2

フェノール50部、アセトニトリル150部、トリエチルアミン1.5部およびプロピレンオキシド33.5部を実施例1記載のオートクレーブに装入し、窒素圧25kg/cm<sup>2</sup>-g下に40℃で2時間反応させた後、実施例1に記載したと同様な方法で処理し、フェノールプロピレングリコールエーテル(69℃/0.5mmHg)を96%の収率で得た。

### 実施例 3

ヒドロキノン50部、アセトニトリル100部、トリフェニルホスフィン2部およびエチレンオキシド40部を実施例1記載のオートクレーブに装

入し、窒素圧20kg/cm<sup>-2</sup>下、140℃で2時間反応を行つた。反応後オートクレーブを室温まで放冷し、反応生成混合物を取り出した。反応生成混合物は白色の結晶を含む溶液で、これを吸引濾過した。結晶は少量のアセトニトリルで洗浄し乾燥した。この結晶はビス(β-ヒドロキシエチル)フェノラートで融点は104~5℃であり文献値と一致した。ビス(β-ヒドロキシエチル)フェノラートの収率は9.6%であつた。

## 実施例 4

2.2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパン50部、ベンゾニトリル200部、エチレンオキシド23部を実施例1に記載したと同様な方法で操作し、ベンゾニトリルを追出した残渣をベンゼンから再結晶して2.2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパングリコールエーテル(下式)の針状結晶を79.8%の収率で得た。このものの融点は112℃で文献値と一致した。

## 実施例 5

フェノール50部、液状エチレンオキシド25.7部、アセトニトリル90部にベンゼンを60部加えた混合溶液およびトリエチルアミン1.0部を実施例1記載のオートクレーブに装入し、窒素圧25kg/cm<sup>-2</sup>下140℃で2時間反応させた後、実施例1に記載したと同様な方法で処理しフェノールグリコールエーテルを90%の収率で得た。

## 特許請求の範囲

1 フェノールの水酸基1個に対して1個のアルキレンオキシドを付加させることからなるフェノールとアルキレンオキシドとの反応によるフェノールグリコールエーテルの製造において、該反応を分子中に炭素数7以下を有するニトリル溶媒中で触媒の存在下あるいは存在なしに行うことを特徴とするフェノールグリコールエーテルの製造方法。

